(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4125387号
(P4125387)

(45)発行日　平成20年7月30日(2008.7.30)　(24)登録日　平成20年5月16日(2008.5.16)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 21/20 (2006.01)　H01L 21/20
H01L 21/336 (2006.01)　H01L 29/78　６２７Ｇ
H01L 29/786 (2006.01)

請求項の数 16　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平6-319166
(22)出願日　平成6年11月28日(1994.11.28)
(65)公開番号　特開平7-211634
(43)公開日　平成7年8月11日(1995.8.11)
審査請求日　平成13年11月13日(2001.11.13)
審判番号　不服2007-13998(P2007-13998/J1)
審判請求日　平成19年5月15日(2007.5.15)
(31)優先権主張番号　特願平5-329763
(32)優先日　平成5年12月1日(1993.12.1)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000153878
株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷３９８番地
(72)発明者　大谷　久
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　宮永　昭治
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　張　宏勇
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内
(72)発明者　山口　直明
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ガラス基板上に酸化膜を形成し、

前記酸化膜上に接して非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液をスピナーを用いて塗布し、

前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液を乾燥させ、

前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液が塗布された面に接して非晶質珪素膜を形成し、

前記非晶質珪素膜を加熱することにより結晶化させることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項２】

ガラス基板上に接して界面活性剤が混合された非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有する溶液をスピナーを用いて塗布し、

前記界面活性剤が混合された非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液を乾燥させ、

前記界面活性剤が混合された非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液が塗布された面に接して非晶質珪素膜を形成し、

前記非晶質珪素膜を加熱することにより結晶化させることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項３】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素はＮｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐｄ及びＳｎのいずれかから選ばれた元素であることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項４】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は臭化第１鉄（$FeBr_2 6H_2O$）、臭化第２鉄（$FeBr_3 6H_2O$）、酢酸第２鉄（$Fe(C_2H_3O_2)_3 xH_2O$）、塩化第１鉄（$FeCl_2 4H_2O$）、塩化第２鉄（$FeCl_3 6H_2O$）、フッ化第２鉄（$FeF_3 3H_2O$）、硝酸第２鉄（$Fe(NO_3)_3 9H_2O$）、リン酸第１鉄（$Fe_3(PO_4)_2 8H_2O$）、リン酸第２鉄（$FePO_4 2H_2O$）から選ばれたものを用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項５】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は臭化コバルト（$CoBr6H_2O$）、酢酸コバルト（$Co(C_2H_3O_2)_2 4H_2O$）、塩化コバルト（$CoCl_2 6H_2O$）、フッ化コバルト（$CoF_2 xH_2O$）、硝酸コバルト（$Co(NO_3)_2 6H_2O$）から選ばれたものを用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項６】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は塩化ルテニウム（$RuCl_3 H_2O$）を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項７】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は塩化ロジウム（$RhCl_3 3H_2O$）を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項８】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は塩化パラジウム（$PdCl_2 2H_2O$）を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項９】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は塩化オスニウム（$OsCl_3$）を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項１０】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は三塩化イリジウム（$IrCl_3 3H_2O$）または四塩化イリジウム（$IrCl_4$）を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項１１】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は塩化第二白金（$PtCl_4 5H_2O$）を用いることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項１２】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は酢酸第二銅（$Cu(CH_3COO)_2$）、塩化第二銅（$CuCl_2 2H_2O$）、硝酸第二銅（$Cu(NO_3)_2 3H_2O$）から選ばれた材料を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項１３】

請求項１または２において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含有させた溶液は三塩化金（$AuCl_3 xH_2O$）、塩化金塩（$AuHCl_4 4H_2O$）、テトラクロロ金ナトリウム（$AuNaCl_4 2H_2O$）から選ばれた材料を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項１４】

ガラス基板上に接して非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含む化合物を無極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液をスピナーを用いて塗布し、

前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含む化合物を無極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を乾燥させ、
前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素を含む化合物を無極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液が塗布された面に接して非晶質珪素膜を形成し、
前記非晶質珪素膜を加熱することにより結晶化させることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項１５】
請求項１４において、前記無極性溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム及びエーテルから選ばれたいずれかを用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項１６】
請求項１４または１５において、前記非晶質珪素の結晶化を助長する元素としてニッケルを用いる場合、当該元素を含む化合物は、ニッケルアセチルアセトネート及び２－エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれた化合物を用いることを特徴とする半導体装置作製方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は結晶性を有する半導体を用いた半導体装置およびその作製方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下ＴＦＴ等）が知られている。このＴＦＴは、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。このＴＦＴは、各種集積回路に利用されているが、特に電気光学装置特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバー素子として注目されている。

【０００３】
ＴＦＴに利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。ＴＦＴの特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化させばよい。

【０００４】
しかしながら、加熱による結晶化は、加熱温度が６００℃以上の温度で１０時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング７０５９ガラスはガラス歪点が５９３℃であり、基板の大面積化を考慮した場合、６００℃以上の加熱には問題がある。

【０００５】
〔発明の背景〕
本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、５５０℃、４時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。

【０００６】
上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型あるいは陽光柱型のプラズマＣＶＤ装置において、電極として触媒元素を含んだ材料を用い、窒素または水素等の雰囲気でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に触媒元素の添加を行なう方法である。

【０００７】

しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電気的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。

【０００８】

即ち、上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（触媒元素）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれないようにすることが望ましい。この目的を達成するには、触媒元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な触媒元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。そしてそのためには、上記触媒元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。

【０００９】

また、ニッケルを触媒元素とした場合、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。

（１）プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。

（２）結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

（３）蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

【００１０】

上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えられる。このことから、ニッケルと珪素が接している点（面）が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。

【００１１】

非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、触媒元素を用いた６００℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

（１）触媒元素の量を制御して導入し、その量を最小限の量とする。

（２）生産性の高い方法とする。

といった要求を満たすことを目的とする。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を満足するために以下の手段を用いて結晶性を有した珪素膜を得る。非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる。具体的には、触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜が形成される基板（表面に保護膜糖が形成されていても本明細書では単に基板という）の表面に塗布し、この状態で基板表面に非晶質珪素膜を形成し、さらに加熱処理することで、非晶質珪素膜を結晶化が実現できる。特に本発明においては、非晶質珪素膜の表面に接して触媒元素が導入されることが特徴である。このことは、触媒元素の量を制御する上で極めて重要である。

【００１４】

さらにこの結晶性珪素膜を用いて半導体装置のＰＮ、ＰＩ、ＮＩその他の電気的接合を少なくとも１つ有する活性領域を構成することを特徴とする。半導体装置としては、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）、ダイオード、光センサを用いることができる。

【００１５】

本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。

（ａ）溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御である。従って結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。

（ｂ）溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、触媒元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

（ｃ）非晶質珪素膜の表面に接触する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。

【００１６】

非晶質珪素膜が形成される基板上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布するにおいて、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。

【００１７】

触媒元素を含む溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いることができる。

【００１８】

触媒としてニッケルを用い、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、４－シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれたものが用いられる。

【００１９】

また触媒元素を含む溶媒として、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれたものを用いることができる。

【００２０】

この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、２－エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【００２１】

また、触媒元素としてＦｅ（鉄）を用いる場合には、その化合物として鉄塩として知られている材料、例えば臭化第１鉄（$FeBr_2\ 6H_2O$）、臭化第２鉄（$FeBr_3\ 6H_2O$）、酢酸第２鉄（$Fe(C_2H_3O_2)_3xH_2O$）、塩化第１鉄（$FeCl_2\ 4H_2O$）、塩化第２鉄（$FeCl_3\ 6H_2O$）、フッ化第２鉄（$FeF_3\ 3H_2O$）、硝酸第２鉄（$Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$）、リン酸第１鉄（$Fe_3(PO_4)_2\ 8H_2O$）、リン酸第２鉄（$FePO_4\ 2H_2O$）から選ばれたものを用いることができる。

【００２２】

触媒元素としてＣｏ（コバルト）を用いる場合には、その化合物としてコバルト塩として知られている材料、例えば臭化コバルト（$CoBr6H_2O$）、酢酸コバルト（$Co(C_2H_3O_2)_2\ 4H_2O$）、塩化コバルト（$CoCl_2\ 6H_2O$）、フッ化コバルト（$CoF_2\ xH_2O$）、硝酸コバルト（$Co(No_3)_2\ 6H_2O$）から選ばれたものを用いることができる。

【００２３】

触媒元素としてＲｕ（ルテニウム）を用いる場合には、その化合物としてルテニウム塩として知られている材料、例えば塩化ルテニウム（$RuCl_3\ H_2O$）を用いることができる。

【００２４】
触媒元素してＲｈ（ロジウム）を用いる場合には、その化合物としてロジウム塩として知られている材料、例えば塩化ロジウム（$RhCl_3\ 3H_2O$）を用いることができる。
【００２５】
触媒元素としてＰｄ（パラジウム）を用いる場合には、その化合物としてパラジウム塩として知られている材料、例えば塩化パラジウム（$PdCl_2\ 2H_2O$）を用いることができる。
【００２６】
触媒元素としてＯｓ（オスニウム）を用いる場合には、その化合物としてオスニウム塩として知られている材料、例えば塩化オスニウム（$OsCl_3$）を用いることができる。
【００２７】
触媒元素としてＩｒ（イリジウム）を用いる場合には、その化合物としてイリジウム塩として知られている材料、例えば三塩化イリジウム（$IrCl_3\ 3H_2O$）、四塩化イリジウム（$IrCl_4$）から選ばれた材料を用いることができる。
【００２８】
触媒元素としてＰｔ（白金）を用いる場合には、その化合物として白金塩として知られている材料、例えば塩化第二白金（$PtCl_4\ 5H_2O$）を用いることができる。
【００２９】
触媒元素としてＣｕ（銅）を用いる場合には、その化合物として酢酸第二銅（$Cu(CH_3COO)_2$）、塩化第二銅（$CuCl_2\ 2H_2O$）、硝酸第二銅（$Cu(NO_3)_2\ 3H_2O$）から選ばれた材料を用いることができる。
【００３０】
触媒元素として金を用いる場合には、その化合物として三塩化金（$AuCl_3\ xH_2O$）、塩化金塩（$AuHCl_4\ 4H_2O$）、テトラクロロ金ナトリウム（$AuNaCl_4\ 2H_2O$）から選ばれた材料を用いることができる。
【００３１】
また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。
【００３２】
触媒元素としてニッケル単体を用いる場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。
【００３３】
以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。
【００３４】
なおこれらのことは、触媒元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。
【００３５】
結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを用い、このニッケルを含有させる溶液溶媒として水の如き極性溶媒を用いた場合において、非晶質珪素膜が形成される基板となる表面にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、１００Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。なお、ガラス基板上に形成されるＴＦＴの構造において、ガラス基板表面に下地膜として酸化珪素膜や窒化珪素膜を形成する手法が知られているが、この場合は直接溶液を塗布することが可能である。
【００３６】
また、溶液として２－エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、下地の酸化膜を形成することなしに溶液を塗布することができる。この場合に

はレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。

【００３７】

溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して１ｐｐｍ～２００ｐｐｍ、好ましくは１ｐｐｍ～５０ｐｐｍ（溶液全体に対する触媒元素の重量比率）とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。

【００３８】

また、触媒元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長を行なわすことができる。この珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【００３９】

またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【００４０】

また本発明においては、被形成面と該被形成面上に形成された薄膜珪素半導体との界面に結晶化を助長する触媒元素が導入されるので、結晶化された薄膜珪素半導体の表面における触媒元素の濃度を低く抑えることができる。

【００４１】

一般にＴＦＴは絶縁ゲイト型電界効果トランジスタの構成を有するが、絶縁ゲイト型電界効果トランジスタにおいては、チャネル形成領域とゲイト絶縁膜との界面およびその近傍領域が重要である。

【００４２】

絶縁ゲイト型電界効果半導体装置において、チャネル形成領域とゲイト絶縁膜との界面やその近傍領域に準位が存在すると、絶縁ゲイト型電界効果トランジスタの特性が大きく阻害される。このような準位を形成する要因としては、可動イオンや不純物が考えられる。従って、珪素薄膜上にゲイト絶縁膜を形成する構成を採用したＴＦＴを作製する場合には、珪素薄膜表面に不純物等が極力存在しないことが望ましい。

【００４３】

さらに本発明は、結晶化した珪素薄膜の全域において、結晶化を助長する触媒元素の濃度を極力少なくすることができるので、極めて有用である。

【００４４】

また本発明の方法を採用した場合、プラズマ処理を利用した場合に見られる被処理面の深さ方向における触媒元素の濃度分布が見られないので、加熱処理の際に触媒元素が不要に拡散するようなことがない。

【００４５】

前述のように本発明においては、結晶化された珪素薄膜表面に存在する触媒元素の濃度を可能な限り少なくすることができるので、これら触媒元素の影響を極力受けないＴＦＴを形成することができる。すなわち、珪素薄膜の下面に接して結晶化を助長する触媒元素が導入されることで、結晶性珪素膜表面を用いる電子デバイスの特性に触媒元素の影響の少ない構成を実現することができる。

【００４６】

本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくはＮｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐｄ、Ｓｎ、Ｐｄ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂを利用することができ

る。また、VIII族元素、IIIb、IVｂ、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【００４７】

また、触媒元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いることに限定されるものではなく、触媒元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、触媒元素を含んだ金属化合物や酸化物を用いることができる。

【００４８】

【実施例】

〔実施例１〕

【００４９】

本実施例では、結晶化を助長する触媒元素を水溶液に含有させて、ガラス基板上に塗布し、しかる後に非晶質珪素膜を形成し、加熱処理することにより結晶化させる例である。

【００５０】

本実施例においては、基板としてコーニング７０５９ガラスを用いる。またその大きさは１００ｍｍ×１００ｍｍとする。

【００５１】

図１に本実施例の作製工程を示す。まず、ガラス基板１１上に下地の酸化珪素膜１２をスパッタ法によって２０００Åの厚さに形成する。そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行う。汚れが無視できる場合には、この工程を省略しても良いことは言うまでもない。

【００５２】

つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は２５ｐｐｍとする。そしてこの酢酸塩溶液を酸化珪素膜１２の表面に５ｍｌ滴下し、この状態を５分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ（２０００ｒｐｍ、６０秒）を行う。（図１（Ａ））

【００５３】

酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、１ｐｐｍ～５０ｐｐｍの範囲で用いるのが好ましい。

【００５４】

このニッケル溶液の塗布工程を、１回～複数回行なうことにより、スピンドライ後の酸化珪素膜１２の表面に数Å～数百Åの平均の膜厚を有するニッケルを含む層を形成することができる。この場合、この層のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜に拡散し、結晶化を助長する触媒として作用する。なお、この層というのは、完全な膜になっているとは限らない。

【００５５】

上記溶液の塗布の後、プリベークを窒素雰囲気中において４００℃の温度で行なう。この工程は、酸化珪素膜１２の表面に吸着した溶液を分解するために行なう。この工程を行なうことによって、後に形成される非晶質珪素膜１４の膜質が荒れることを防ぐことができる。このプリベークの温度は、塗布工程の際に用いる溶液の種類によって変更されることはいうまでもない。

【００５６】

次に非晶質珪素膜１４をプラズマＣＶＤ法やＬＰＣＶＤ法によって１００～１５００Åの厚さに形成する。ここでは、プラズマＣＶＤ法によって非晶質珪素膜１２を１０００Åの厚さに成膜する。

【００５７】

そして、加熱炉を用い、窒素雰囲気中において５５０度、４時間の加熱処理を行う。この結果、基板１１上に形成された結晶性を有する珪素薄膜１４を得ることができる。

【００５８】

上記の加熱処理は４５０度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなけらばならず、生産効率が低下する。また、５５０度以上とすると基板として用い

るガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【００５９】

〔実施例２〕

本実施例は、触媒元素であるニッケルを非水溶液であるアルコールに含有させ、非晶質珪素膜上に塗布する例である。本実施例では、ニッケルの化合物としてニッケルアセチルアセトネートを用い、該化合物をアルコールに含有させる。ニッケルの濃度は必要とする濃度になるようにすればよい。

【００６０】

後の工程は、実施例１に示したのと同様である。また作製工程の概要は図１に示すにと同様である。以下に具体的な条件を説明する。まず、ニッケル化合物として、ニッケルアセチルアセトネートを用意する。この物質は、アルコールに可溶であり、分解温度が低いため、結晶化工程における加熱の際に容易に分解させることができる。

【００６１】

また、アルコールとしてはエタノールを用いる。まずエタノールに前記のニッケルアセチルアセトネートをニッケルの量に換算して５０ｐｐｍになるように調整し、ニッケルを含有した溶液を作製する。

【００６２】

そしてこの溶液を下地膜である酸化珪素膜１２上に塗布する。下地の酸化珪素膜上への溶液の塗布は、実施例１の水溶液を用いた場合より、少なくてすむ。これは、アルコールの接触角が水のそれよりも小さいことに起因する。ここでは、１００ｍｍ角の面積に対し、２ｍｌの滴下とする。

【００６３】

そして、この状態で５分間保持する。その後、スピナーを用い乾燥を行う。この際、スピナーは１５００ｒｐｍで１分間回転させる。この後、非晶質珪素膜を形成し、５５０℃、４時間の加熱処理を行ない結晶化を行う。こうして結晶性を有する珪素膜を得る。

【００６４】

〔実施例３〕

本実施例は、触媒元素であるニッケル単体を酸に溶かし、このニッケル単体が溶けた酸を非晶質珪素膜の下地の酸化膜１２上に塗布する例である。なお、作製工程の概要は、図１に示すのと同様である。

【００６５】

本実施例においては、酸として０．１ｍｏｌ／ｌの硝酸を用いる。この硝酸の中にニッケルの濃度が５０ｐｐｍとなるように、ニッケルの粉末を溶かし、これを溶液として用いる。この後の工程は、実施例１の場合と同様である。

【００６６】

〔実施例４〕

本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素部分に設けられるＴＦＴを作製する例を示す。なお、ＴＦＴの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般に言われる薄膜集積回路に利用できることはいうまでもない。

【００６７】

図２に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板上に下地の酸化珪素膜（図示せず）を２０００Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜は、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐためと、触媒元素を導入する際に濡れ特性を高める機能を有する。

【００６８】

そして１０ｐｐｍのニッケルを含有した酢酸塩溶液を塗布し、５分間保持し、スピナーを用いてスピンドライを行う。その後窒素雰囲気中においてプリベークを行なう。

【００６９】

このニッケルを導入する工程は、実施例２または実施例３に示した方法によってもよい。

【００７０】

そして、非晶質珪素膜を実施例１と同様な方法で１０００Åの厚さに成膜し、５５０度、４時間の加熱処理によって結晶化を行なう。この工程によって結晶性珪素膜が得られる。

【００７１】

次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域１０４を形成する。この島状の領域１０４はＴＦＴの活性層を構成する。そして、厚さ２００～１５００Å、ここでは１０００Åの酸化珪素１０５を形成する。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。（図２（Ａ））

【００７２】

上記酸化珪素膜１０５の作製には注意が必要である。ここでは、ＴＥＯＳを原料とし、酸素とともに基板温度１５０～６００℃、好ましくは３００～４５０℃で、ＲＦプラズマＣＶＤ法で分解・堆積した。ＴＥＯＳと酸素の圧力比は１：１～１：３、また、圧力は０．０５～０．５ｔｏｒｒ、ＲＦパワーは１００～２５０Ｗとした。あるいはＴＥＯＳを原料としてオゾンガスとともに減圧ＣＶＤ法もしくは常圧ＣＶＤ法によって、基板温度を３５０～６００℃、好ましくは４００～５５０℃として形成した。成膜後、酸素もしくはオゾンの雰囲気で４００～６００℃で３０～６０分アニールした。

【００７３】

この状態でＫｒＦエキシマーレーザー（波長２４８ｎｍ、パルス幅２０ｎｓｅｃ）あるいはそれと同等な強光を照射することで、シリコン領域１０４の結晶化を助長さえてもよい。特に、赤外光を用いたＲＴＡ（ラピットサーマルアニール）は、ガラス基板を加熱せずに、珪素のみを選択的に加熱することができ、しかも珪素と酸化珪素膜との界面における界面準位を減少させることができるので、絶縁ゲイト型電界効果半導体装置の作製においては有用である。

【００７４】

その後、厚さ２０００Å～１μｍのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極１０６を形成する。アルミニウムにはスカンジウム（Ｓｃ）を０．１５～０．２重量％ドーピングしておいてもよい。次に基板をｐＨ　７、１～３％の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極を陽極として、陽極酸化を行う。陽極酸化は、最初一定電流で２２０Ｖまで電圧を上げ、その状態で１時間保持して終了させる。本実施例では定電流状態では、電圧の上昇速度は２～５Ｖ／分が適当である。このようにして、厚さ１５００～３５００Å、例えば、２０００Åの陽極酸化物１０９を形成する。（図２（Ｂ））

【００７５】

その後、イオンドーピング法（プラズマドーピング法ともいう）によって、各ＴＦＴの島状シリコン膜中に、ゲイト電極部をマスクとして自己整合的に不純物（燐）を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン（PH_3）を用いた。ドーズ量は、$1～4\times10^{15}cm^{-2}$とする。

【００７６】

さらに、図２（Ｃ）に示すようにＫｒＦエキシマーレーザー（波長２４８ｎｍ、パルス幅２０ｎｓｅｃ）を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させる。レーザーのエネルギー密度は１５０～４００ｍＪ／ｃｍ^2、好ましくは２００～２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}である。こうして、Ｎ型不純物（燐）領域１０８、１０９を形成する。これらの領域のシート抵抗は２００～８００Ω／□であった。

【００７７】

この工程において、レーザーを用いるかわりに、フラッシュランプを使用して短時間に１０００～１２００℃（シリコンモニターの温度）まで上昇させ、試料を加熱する、いわゆるＲＴＡ（ラピッド・サーマル・アニール）（ＲＴＰ、ラピット・サーマル・プロセスともいう）を用いてもよい。

【００７８】

その後、全面に層間絶縁物１１０として、ＴＥＯＳを原料として、これと酸素とのプラズマＣＶＤ法、もしくはオゾンとの減圧ＣＶＤ法あるいは常圧ＣＶＤ法によって酸化珪素膜

を厚さ３０００Å形成する。基板温度は２５０～４５０℃、例えば、３５０℃とする。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨する。さらに、スパッタ法によってＩＴＯ被膜を堆積し、これをパターニングして画素電極１１１とする。（図２（Ｄ））

【００７９】

そして、層間絶縁物１１０をエッチングして、図１（Ｅ）に示すようにＴＦＴのソース／ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線１１２、１１３を形成し、配線１１３は画素電極１１１に接続させる。

【００８０】

プラズマ処理を用いてニッケルを導入した結晶性珪素膜は、酸化珪素膜に比較してバッファフッ酸に対する選択性が低いので、上記コンタクトホールの形成工程において、エッチングされてしまうことが多かった。

【００８１】

しかし、本実施例のように１０ｐｐｍの低濃度で水溶液を用いてニッケルを導入した場合には、耐フッ酸性が高いので、上記コンタクトホールの形成が安定して再現性よく行なうことができる。

【００８２】

最後に、水素中で３００～４００℃で０．１～２時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、ＴＦＴが完成する。そして、同時に作製した多数のＴＦＴをマトリクス状に配列せしめてアクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。このＴＦＴは、ソース／ドレイン領域１０８／１０９とチャネル形成領域１１４を有している。また１１５がＮＩの電気的接合部分となる。

【００８３】

本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、$3\times10^{18}cm^{-3}$程度あるいはそれ以下の、$1\times10^{16}atoms\ cm^{-3}$～$3\times10^{18}atoms\ cm^{-3}$であると考えられる。

【００８４】

〔実施例５〕

図３に本実施例の作製工程の断面図を示す。まず、基板（コーニング７０５９）５０１上にスパッタリング法によって厚さ２０００Åの酸化珪素の下地膜５０２を形成する。基板は、下地膜の成膜の前もしくは後に、歪み温度よりも高い温度でアニールをおこなった後、０．１～１．０℃／分で歪み温度以下まで徐冷すると、その後の温度上昇を伴う工程（本発明の熱酸化工程およびその後の熱アニール工程を含む）での基板の収縮が少なく、マスク合わせが容易となる。コーニング７０５９基板では、６２０～６６０℃で１～４時間アニールした後、０．０３～１．０℃／分、好ましくは、０．１～０．３℃／分で徐冷し、４００～５００℃まで温度が低下した段階で取り出すとよい。

【００８５】

次に、実施例１で示した方法により非晶質珪素膜の結晶化を行なった。即ち、下地の酸化珪素膜５０２上にニッケルを含んだ溶液を塗布し、非晶質珪素膜５０２の表面にニッケルを吸着させる。

【００８６】

次に、プラズマＣＶＤ法によって、厚さ５００～１５００Å、例えば１０００Åの真性（Ｉ型）の非晶質珪素膜を成膜する。そして窒素雰囲気（大気圧）、６００℃、４８時間アニールして結晶化させ、珪素膜を１０～１０００μｍ角の大きさにパターニングして、島状の珪素膜（ＴＦＴの活性層）５０３を形成する。（図３（Ａ））

【００８７】

その後、７０～９０％の水蒸気を含む１気圧、５００～７５０℃、代表的には６００℃の酸素雰囲気を水素／酸素＝１．５～１．９の比率でパイロジェニック反応法を用いて形成する。かかる雰囲気中において、３～５時間放置することによって、珪素膜表面を酸化させ、厚さ５００～１５００Å、例えば１０００Åの酸化珪素膜５０４を形成する。注目す

べきは、かかる酸化により、初期の珪素膜は、その表面が５０Å以上減少し、結果として、珪素膜の最表面部分の汚染が、珪素－酸化珪素界面には及ばないようになることである。すなわち、清浄な珪素－酸化珪素界面が得られることである。酸化珪素膜の厚さは酸化される珪素膜の２倍であるので、１０００Åの厚さの珪素膜を酸化して、厚さ１０００Åの酸化珪素膜を得た場合には、残った珪素膜の厚さは５００Åということになる。

【００８８】

一般に酸化珪素膜（ゲイト絶縁膜）と活性層は薄ければ薄いほど移動度の向上、オフ電流の減少という良好な特性が得られる。一方、初期の非晶質珪素膜の結晶化はその膜厚が大きいほど結晶化させやすい。したがって、従来は、活性層の厚さに関して、特性とプロセスの面で矛盾が存在していた。本発明はこの矛盾を初めて解決したものであり、すなわち、結晶化前には非晶質珪素膜を厚く形成し、良好な結晶性珪素膜を得る。そして、次にはこの珪素膜を酸化することによって珪素膜を薄くし、ＴＦＴとしての特性を向上させるものである。さらに、この熱酸化においては、再結合中心の存在しやすい非晶質成分、結晶粒界が酸化されやすく、結果的に活性層中の再結合中心を減少させるという特徴も有する。このため製品の歩留りが高まる。

【００８９】

熱酸化によって酸化珪素膜５０４を形成したのち、基板を一酸化二窒素雰囲気（１気圧、１００％）、６００℃で２時間アニールする。（図３（Ｂ））

引き続いて、減圧ＣＶＤ法によって、厚さ３０００～８０００Å、例えば６０００Åの多結晶珪素（０．０１～０．２％の燐を含む）を成膜する。そして、珪素膜をパターニングして、ゲイト電極５０５を形成する。さらに、この珪素膜をマスクとして自己整合的に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース／ドレイン、チャネルを構成する）にＮ導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH_3）を用い、加速電圧を６０～９０ｋＶ、例えば８０ｋＶとする。ドーズ量は1×10^{15}～$8\times10^{15}cm^{-2}$、例えば、$5\times10^{15}cm^{-2}$とする。この結果、Ｎ型の不純物領域５０６と５０７が形成される。

【００９０】

その後、レーザー光の照射によってアニール行う。レーザー光としては、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ、パルス幅２０ｎｓｅｃ）を用いたが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が２００～４００ｍＪ／cm^2、例えば２５０ｍＪ／cm^2とし、一か所につき２～１０ショット、例えば２ショット照射する。このレーザー光の照射時に基板を２００～４５０℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。（図３（Ｃ））

【００９１】

また、この工程は、近赤外光によるランプアニールによる方法でもよい。近赤外線は非晶質珪素よりも結晶化した珪素へは吸収されやすく、１０００℃以上の熱アニールにも匹敵する効果的なアニールを行うことができる。その反面、ガラス基板（遠赤外光はガラス基板に吸収されるが、可視・近赤外光（波長０．５～４μｍ）は吸収されにくい）へは吸収されにくいので、ガラス基板を高温に加熱することがなく、また短時間の処理ですむので、ガラス基板の縮みが問題となる工程においては最適な方法であるといえる。

【００９２】

続いて、厚さ６０００Åの酸化珪素膜５０８を層間絶縁物としてプラズマＣＶＤ法によって形成する。この層間絶縁物としてはポリイミドを利用してもよい。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってＴＦＴの電極・配線５０９、５１０を形成する。最後に、１気圧の水素雰囲気で３５０℃、３０分のアニールを行い、ＴＦＴを完成する。（図３（Ｄ））

【００９３】

上記に示す方法で得られたＴＦＴの移動度は１１０～１５０cm^2／Ｖｓ、Ｓ値は０．２～０．５Ｖ／桁であった。また、同様な方法によってソース／ドレインにホウ素をドーピングしたＰチャネル型ＴＦＴも作製したところ、移動度は９０～１２０cm^2／Ｖｓ、Ｓ

値は０．４～０．６Ｖ／桁であり、公知のＰＶＤ法やＣＶＤ法によってゲイト絶縁膜を形成した場合に比較して、移動度は２割以上高く、Ｓ値は２０％以上も減少した。
また、信頼性の面からも、本実施例で作製されたＴＦＴは１０００℃の高温熱酸化によって作製されたＴＦＴにひけをとらない良好な結果を示した。

【００９４】

【効果】

触媒元素を導入して低温で短時間で結晶化させた結晶性珪素膜を用いて、半導体装置を作製することで、生産性が高く、特性のよいデバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例の作製工程を示す

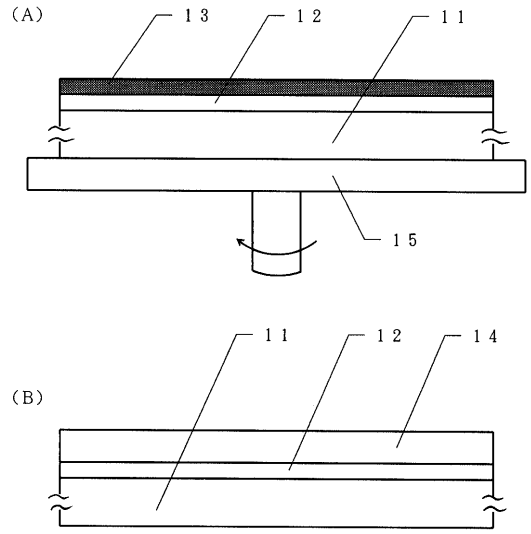
【図２】　実施例の作製工程を示す。

【図３】　実施例の作製工程を示す。

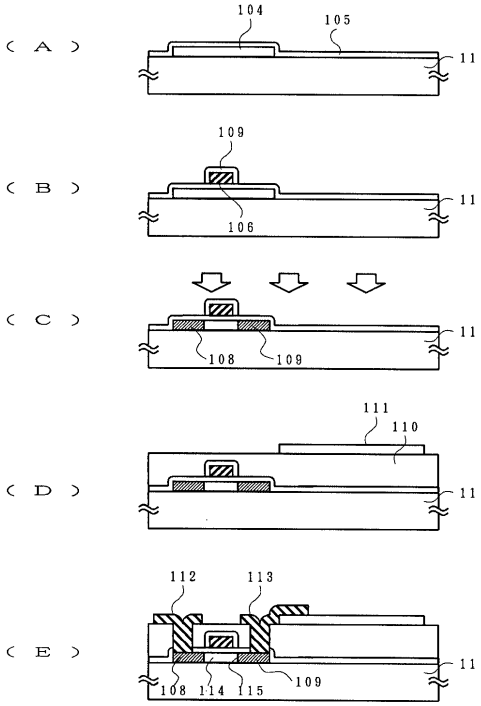
【符号の説明】

１１・・・・ガラス基板
１２・・・・酸化珪素膜
１３・・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
１４・・・・珪素膜
１０４・・・活性層
１０５・・・酸化珪素膜
１０６・・・ゲイト電極
１０９・・・酸化物層
１０８・・・ソース／ドレイン領域
１０９・・・ドレイン／ソース領域
１１０・・・層間絶縁膜（酸化珪素膜）
１１１・・・画素電極（ＩＴＯ）
１１２・・・電極
１１３・・・電極

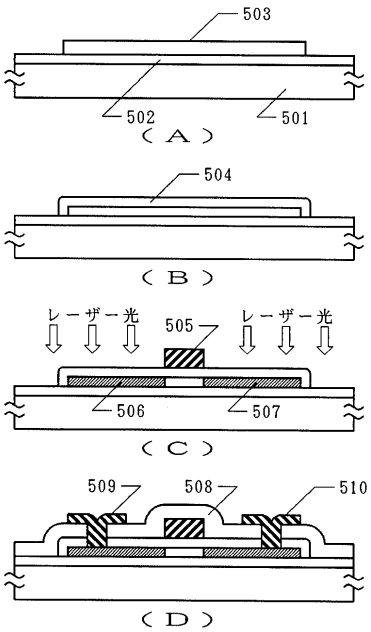
【図１】


(A)
13
12
11
15
(B)
11
12
14

【図２】


(A)
104
105
11
(B)
109
106
11
(C)
108
109
11
(D)
111
110
11
(E)
112
113
108
114
115
109
11

【図３】


503
502
501
(A)
504
(B)
レーザー光
505
レーザー光
506
507
(C)
509
508
510
(D)

フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　敦則
神奈川県厚木市長谷３９８番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

合議体
審判長　河合　章
審判官　松田　成正
審判官　北島　健次

(56)参考文献　特開平２－２６０５２４（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２８０４２０（ＪＰ，Ａ）
特開平４－０８５９３４（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１０２０５３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１４２８０７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L21/20
H01L21/336
H01L29/786